

**METALLIC COMPLEX CAPABLE OF CATALYZING ASYMMETRIC
MICHAEL REACTION, SOLUTION OF THE SAME METALLIC COMPLEX
AND PRODUCTION OF ASYMMETRIC COMPOUND USING THE SAME
METALLIC COMPLEX**

Patent Number: JP8291178
Publication date: 1996-11-05
Inventor(s): SHIBAZAKI MASAKATSU; SASAI HIROAKI; ARAI TAKAYOSHI
Applicant(s): NAGASE & CO LTD
Requested Patent: JP8291178
Application Number: JP19950098516 19950424
Priority Number(s):
IPC Classification: C07F5/00; B01J31/22; C07C67/347; C07C69/716; C07C69/738; C07D317/72
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a metallic complex capable of efficiently catalyzing the asymmetric Michael reaction and providing an asymmetric compound of high optical purity by reacting an optically active binaphthol-disodium salt (derivative), with a chloride hydrate of a rare earth element.,

CONSTITUTION: This new metallic complex is obtained by reacting an optically active binaphthol-disodium salt of formula I ($R_{<1>}$ to $R_{<4>}$ are each H, a lower alkyl, a lower alkoxy, a halogen, cyano or nitro) or its derivative with a chloride hydrate or a rare earth element (e.g. lanthanum chloride heptahydrate) and capable of efficiently catalyzing the advance of the asymmetric Michael reaction and providing an asymmetric compound of high optical purity useful in the fields such as medicines, agrochemicals, perfumes and liquid crystals. The metallic complex is obtained by reacting the optically active binaphthol-disodium salt of formula I with the lanthanum chloride heptahydrate in THF or successively reacting an optically active binaphthol of formula II with lanthanum isopropoxide and sodium t-butoxide in THF.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-291178

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 5/00		7457-4H	C 0 7 F 5/00	B
		7457-4H		D
B 0 1 J 31/22			B 0 1 J 31/22	X
C 0 7 C 67/347			C 0 7 C 67/347	
69/716		9546-4H	69/716	Z
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-98516

(22) 出願日 平成7年(1995)4月24日

(71) 出願人 000214272

長瀬産業株式会社

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

(72) 発明者 柴崎 正勝

東京都三鷹市下連雀2-11-2

(72) 発明者 笹井 宏明

千葉県千葉市稲毛区弥生1-170-1-202

(72) 発明者 荒井 孝義

東京都文京区千駄木3-35-9 エミータ
千駄木301

(74) 代理人 弁理士 角田 嘉宏

(54) 【発明の名称】 不斉マイケル反応を触媒する金属錯体、該金属錯体の溶液及び該金属錯体を用いた不斉化合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 不斉マイケル反応の進行を効率よく触媒する新規な金属錯体を提供する。

【構成】 希土類の塩化物の水和物と、光学活性ピナフトール-ジナトリウム塩とを反応させて調製した金属錯体、又は希土類金属アルコキシドと、光学活性ピナフトールと、ナトリウム-tert-ブトキシドとを反応させて調製した金属錯体。

1

【特許請求の範囲】

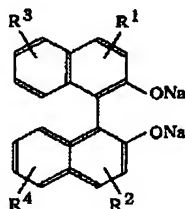
【請求項1】 光学活性ビナフトールジナトリウム塩又はその誘導体と、希土類元素の塩化物の水和物とを反応して得られる金属錯体。

【請求項2】 前記光学活性ビナフトールジナトリウム塩又はその誘導体と、前記希土類元素の塩化物の水和物とのモル比率が、1～6：1である請求項1に記載の金属錯体。

【請求項3】 前記光学活性ビナフトールジナトリウム塩又はその誘導体と、前記希土類元素の塩化物の水和物とのモル比率が、3：1である請求項2に記載の金属錯体。

【請求項4】 前記光学活性ビナフトールジナトリウム塩又はその誘導体として、次の一般式化1に示される化合物の光学活性体を用いて得られる請求項1～3に記載の金属錯体。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同じ基又は互いに異なる基であり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基及びニトロ基より選択される基である。)

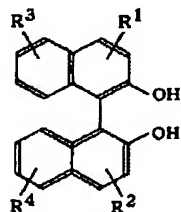
【請求項5】 光学活性ビナフトール又はその誘導体と、ナトリウム-tert-ブトキシドと、希土類元素の金属アルコキシドとを反応して得られる金属錯体。

【請求項6】 前記光学活性ビナフトール又はその誘導体と、前記ナトリウム-tert-ブトキシドと、前記希土類元素の金属アルコキシドとのモル比率が、1～6：1～6：1である請求項5に記載の金属錯体。

【請求項7】 前記光学活性ビナフトール又はその誘導体と、前記ナトリウム-tert-ブトキシドと、前記希土類元素の金属アルコキシドとのモル比率が、3：3：1である請求項6に記載の金属錯体。

【請求項8】 前記光学活性ビナフトール又はその誘導体として、次の一般式化2に示される化合物の光学活性体を用いて得られる請求項5～7に記載の金属錯体。

【化2】



2

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同じ基又は互いに異なる基であり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基及びニトロ基より選択される基である。)

【請求項9】 有機溶媒を用いて前記反応を行うことにより、得られる請求項1～8記載の金属錯体の溶液。

【請求項10】 前記有機溶媒がエーテル化合物である請求項9に記載の金属錯体の溶液。

【請求項11】 前記エーテル化合物が、環状エーテルである請求項10記載の金属錯体の溶液。

【請求項12】 前記環状エーテル化合物が、テトラヒドロフランである請求項11記載の金属錯体の溶液。

【請求項13】 請求項1～8の金属錯体を用いて不斉マイケル反応を行う不斉化合物の製造方法。

【請求項14】 請求項9～12の金属錯体の溶液を用いて不斉マイケル反応を行う不斉化合物の製造方法。

【請求項15】 前記不斉マイケル反応が、シクロペンテン、シクロヘキセン及びトランス-カルコンから選択される化合物と、マロン酸のジエステル及びアキルマロン酸のジエステルから選択される化合物との反応である請求項13又は14に記載の不斉化合物の製造方法。

【請求項16】 前記希土類元素が、ランタン、プラセオジウム及びネオジウムから選択される元素である請求項1～8に記載の金属錯体。

【請求項17】 前記希土類元素が、ランタン、プラセオジウム及びネオジウムから選択される元素である請求項9～12の金属錯体の溶液。

【請求項18】 前記希土類元素が、ランタン、プラセオジウム及びネオジウムから選択される元素である請求項13～15に記載の不斉化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医薬、農業、香料、液晶等の分野で使用される不斉化合物の製造に使用し得る金属錯体に関し、より詳細には、不斉マイケル付加反応の触媒として使用した場合に、高効率で光学純度の高い光学活性マイケル反応生成物を得ることができる金属錯体、該金属錯体の溶液及び該金属錯体を用いた不斉化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明の発明者等は、先に希土類金属元素を用いた金属錯体を触媒とする不斉合成反応の研究を行い、その成果として、塩化ランタンと光学活性ジリチウム・ビナフトキシドをテトラヒドロフラン中で混合し、水と水酸化ナトリウムを加える方法、又はナトリウム第3級ブトキシドを含むL a₃ (O-tert-C₄H₉)₃のテトラヒドロフラン溶液に、光学活性ビナフトール、水、塩化リチウムを順次加えて行く方法により調製した金属錯体が、不斉ニトロアルドール反応において触

3

媒として有効に作用し、光学純度の高いニトロアルドール体を得ることを発見した(J. Am. Chem. Soc., vol. 114, 4418 (1992))。

【0003】更に、本発明の発明者等は、La (O-iso-C₃H₇)₃ に光学活性ピナフトール1モル当量を加えて調製した錯体が不斉マイケル反応を触媒し、光学純度の高いマイケル付加体を得ることができることを見いだした(柴崎、笹井：有機合成化学協会誌, 51巻, 972 (1993))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、不斉マイケル反応等の不斉合成反応を行う際に使用して、より光学純度の高い生成体を効率よく得ることができる不斉触媒、及びその溶液を提供することである。また、本発明の他の目的は、上記不斉触媒又はその溶液を用いた不斉化合物の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の研究成果に基づき、更に光学活性ピナフトールおよびその誘導体を用いる不斉合成触媒につき研究を進め、光学活性ピナフトール-ジナトリウム塩又はその誘導体と希土類の塩化物の水和物とを反応して得られる金属錯体が、不斉マイケル反応において極めて効率よく触媒として作用し、高収率にて光学純度の高いマイケル付加体を生成することを発見した。この希土類の塩化物の水和物は、安価で入手が容易であることから、工業的にも非常に有利な触媒の製造方法であると思われる。

【0006】また、本発明者等は、光学活性ピナフトール又はその誘導体と、ナトリウム-tert-ブトキシド及び希土類金属アルコキシドを反応して得られる金属錯体も、不斉マイケル反応において極めて効率よく触媒として作用し、高収率にて光学純度の高いマイケル付加体を生成することを発見した。

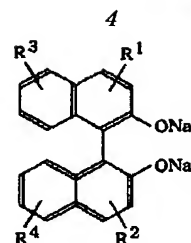
【0007】即ち、本発明の金属錯体は、光学活性ピナフトール-ジナトリウム塩又はその誘導体と、希土類元素の塩化物の水和物とを反応して得られることを特徴とする。

【0008】光学活性ピナフトール-ジナトリウム塩又はその誘導体と、希土類の塩化物とのモル比率は、1～6：1の範囲が好ましく、3：1のモル比率が更に好ましい。

【0009】本発明の金属錯体の調製に使用し得る光学活性ピナフトール-ジナトリウム塩又はその誘導体は、次の一般式3に示される光学活性体化合物である。

【0010】

【化3】



【0011】式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、同じ基又は互いに異なる基であり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基及びニトロ基より選択される基である。

【0012】本発明により提供された新規な金属錯体は、X線回折の結果から、3個のピナフトールと、3個のナトリウム原子と、1分子の水とが1個のランタン原子を囲み、ナトリウム原子がそれぞれ2分子のテトラヒドロフランと結合した構造を有し、LaNa₃C₆₀H₃₆O₆・6THF・H₂Oの分子式を有していると推定される(図1)。

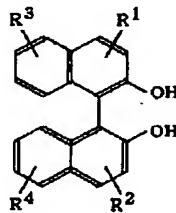
【0013】また、本発明の他の構成に係る金属錯体は、光学活性ピナフトール又はその誘導体と、ナトリウム-tert-ブトキシドと、希土類金属アルコキシドとを反応して得られることを特徴とする。なお、理由は定かではないが、この反応に際して若干の水が存在すると、効率よく金属錯体が得られることが見いだされている。

【0014】光学活性ピナフトールと、ナトリウム-tert-ブトキシドと、希土類金属アルコキシドのモル比率は、1～6：1～6：1の範囲が好ましく、3：3：1のモル比が更に好ましい。

【0015】本発明の金属錯体の調製に使用し得る光学活性ピナフトール又はその誘導体は、次の一般式4に示される光学活性体化合物である。

【0016】

【化4】



【0017】式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、同じ基又は互いに異なる基であり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基及びニトロ基より選択される基である。

【0018】本発明の構成により提供された新規な金属錯体の構造は、X線回折の結果から前述と同様であると推定される。従って、本発明の構成により得られる金属錯体も、3個のピナフトールと3個のナトリウム原子、1分子の水が1個のランタン原子を囲み、ナトリウム原

子がそれぞれ2分子のテトラヒドロフランと結合している構造を有していると推定される。

【0019】また、上記2つの構成に係る金属錯体の調製には種々の有機溶媒を使用することができるが、エーテル化合物が好ましく、環状エーテルがさらに好ましく、中でもテトラヒドロフランが好ましい。これらの溶媒中で上記金属錯体を調製し、その溶液をそのまま不斉合成反応に使用することができる。

【0020】本発明の上記2つの構成に係る金属錯体又はその溶液は、不斉マイケル反応に好適に使用することができ、特にシクロペンテノン、シクロヘキセノン又はトランス-カルコンと、マロン酸のジエステル又はアルキルマロン酸のジエステルとの反応に有用である。

【0021】本発明の金属錯体、その溶液及びこれらを用いた不斉マイケル反応に於いては、希土類元素が使用されるが、触媒効率の観点からすれば、ランタン、プラセオジウム及びネオジウムが好ましい。

【0022】

【実施例】以下に実施例をもって、本発明の金属錯体及びその溶液の調製方法、並びにこれらを触媒として用いた不斉マイケル反応による不斉化合物の製造方法について説明するが、本発明は以下の開示によって限定されるものではない。

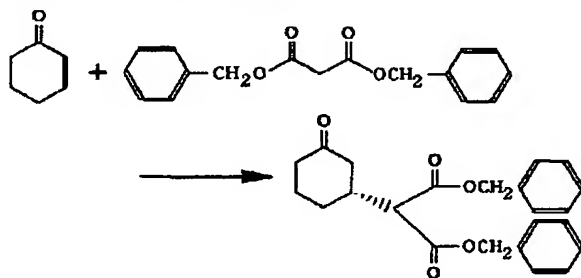
【0023】（実施例1：La-Na-(R)-ビナフトールの調製1）(R)-ビナフトール（859mg，3.0mmol）をテトラヒドロフラン11.3mlに溶*

*解して攪拌した。この溶液に対して、ランタンイソプロポキシド（La(O-iPr)₃）1.0mmolのテトラヒドロフラン溶液5mlを0℃で滴下し、室温で30分攪拌した。その後、ナトリウム-tert-ブトキシド（3.0mmol）のテトラヒドロフラン（3.8ml）溶液を0℃にて反応混合物に加えた。このようにして得られた無色の溶液（0.05M）を、以下の実施例2及び実施例5～7に於ける触媒溶液としてそのまま使用した。

10 【0024】（実施例2：不斉マイケル反応）実施例1で調製したLa-Na-(R)-ビナフトール錯体のテトラヒドロフラン溶液（0.05M，1.0ml）に対し、シクロヘキセノン（48mg，0.5mmol）、ジベンジルマロネート（125mg，0.5mmol）を加え、室温で48時間攪拌し、化5に示す不斉マイケル反応を行った。次に、この反応液に対し、1N-HCl水溶液（2ml）を加えて反応を停止させ、酢酸エチル（10ml×3回）で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させた。次に溶媒を溜去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（アセトン/ヘキサン=25/75，SiO₂）によって精製することにより、目的とするマイケル反応生成物を収率97%にて得た。

【0025】

【化5】



【0026】本実施例の反応生成物の分析結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

IR (KBr) (cm^{-1})	1740, 1281
融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	43
^1H NMR (CDCl_3) (δ)	1.48 (dddd, $J=3.0, 11.5, 11.5, 11.5\text{Hz}$, 1H), 1.62 (dddd, $J=2.2, 2.4, 12.3, 12.3, 12.3\text{Hz}$, 1H), 1.84-2.08(m, 2H), 2.12-2.64(m, 6H), 3.41(d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 5.14 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 7.25-7.36 (m, 10H)
^{13}C NMR (CDCl_3) (δ)	24.4, 28.6, 28.0, 40.9, 45.0, 55.6, 67.2, 128.2, 128.4, 128.5, 135.0, 167.4, 167.5, 209.3
MS (m/z)	289 ($\text{M}^+ - \text{Bn}$), 91 (base peak)
HRMS	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$ ($\text{M}^+ - \text{Bn}$)としての計算値 [C, 72.81; H, 6.36] 実測値 [C, 72.40; H, 6.13]
$[\alpha]_D^{24}$	+1.10 (c 2.21, CHCl_3)
光学純度 (HPLC分析)	88% e.e. (HPLC分析条件: CHIRALPAK AS-タイプII化学工業製 イソプロパノール/ヘキサン=1/9, 1.0ml/min)

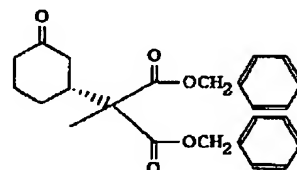
【0028】(実施例3: La-Na-(R)-ビナフトールの調製2) (R)-ビナフトール-ジナトリウム塩(990, 1mg, 3.0mmol)とテトラヒドロフラン10mlとの溶液を攪拌し、塩化ランタン7水和物($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (371mg, 1.0mmol))のテトラヒドロフラン(10ml)の溶液を0 $^{\circ}\text{C}$ で滴下し、室温で30分間攪拌した。この溶液(0.05M)を次の実施例4で触媒溶液としてそのまま使用した。

【0029】(実施例4: 不斉マイケル反応) 実施例3で調製したLa-Na-(R)-ビナフトール錯体のテトラヒドロフラン溶液を用いて実施例2と同様の反応条件及び操作により、シクロヘキセノンとメチルマロン酸ジベンジルとを用いて不斉マイケル反応を行い、化6の*

*マイケル反応生成物を収率91%で得た。

【0030】

20 【化6】



【0031】この反応物について実施例2と同様の分析を行い、表2に示す結果を得た。

【0032】

30 【表2】

IR (neat) (cm^{-1})	1732, 1231
^1H NMR (CDCl_3) (δ)	1.18-1.38(m, 1H), 1.44(s, 3H), 1.50-1.62(m, 1H), 1.74-1.84(m, 1H), 1.96-2.08(m, 1H), 2.08-2.25(m, 2H), 2.30-2.43(m, 2H), 2.48-2.62 (m, 1H), 5.08-5.13(m, 4H), 7.20-7.35(m, 10H)
^{13}C NMR (CDCl_3) (δ)	16.8, 24.6, 26.6, 41.0, 42.6, 43.2, 60.1, 67.1, 67.2, 128.1, 128.4, 128.5, 135.3, 170.5, 170.8, 210.0
MS (m/z)	303 ($\text{M}^+ - \text{Bn}$), 91 (base peak)
HRMS	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ($\text{M}^+ - \text{Bn}$)としての計算値 303.1233 実測値 303.1282
$[\alpha]_D^{24}$	+0.34 (c 3.93, CHCl_3)
光学純度 (HPLC分析)	92% e.e. (HPLC分析条件: CHIRALPAK AS-タイプII化学工業製 イソプロパノール/ヘキサン=1/9, 1.0ml/min)

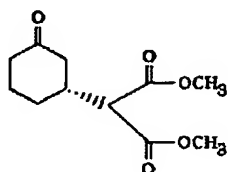
【0033】(実施例5: 不斉マイケル反応) 実施例1で調製したLa-Na-(R)-ビナフトール錯体のテ

トラヒドロフラン溶液を用い、実施例2と同様の反応条件及び操作により、シクロヘキセノンとマロン酸ジメチ

ルとを用いて不斉マイケル反応を行い、化7の反応生成物を収率98%で得た。

【0034】

【化7】



*【0035】この反応物について実施例2と同様の分析を行い、表3に示す結果を得た。

【0036】

【表3】

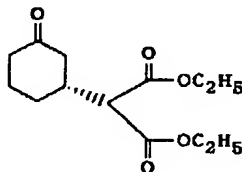
* 10

IR (neat) (cm ⁻¹)	1732, 1259
¹ H NMR (CDCl ₃) (δ)	1.46 (dddd, J=2.6,12.2,12.2,12.2 Hz,1H), 1.62 (dddd, J=2.6,4.2,12.2,12.2 Hz,1H), 1.88-1.97 (m,1H), 1.98-2.11 (m,1H), 2.15-2.31 (m,2H), 2.31-2.59 (m,3H), 3.32 (d, J=7.9Hz,1H), 3.71(s,3H), 3.72(s,3H)
¹³ C NMR (CDCl ₃) (δ)	24.4, 28.7, 37.9, 38.0, 40.9, 45.0, 52.5, 56.5, 168.1, 168.2, 209.4
MS (m/z)	228 (M ⁺), 197 (M ⁺ -OMe), 97 (base peak)
元素分析	C ₁₁ H ₁₄ O ₆ としての計算値 [C,57.88;H,7.07] 実測値 [C,57.70;H,7.01]
[α] _D ²⁴	+3.28 (c 2.10, CHCl ₃)
光学純度 (HPLC分析)	83%e.e. (HPLC分析条件:CHIRALPAK AS-ナイル化学工業製 イソプロパノール/ヘキサン=1/9、1.0ml/min)

【0037】(実施例6:不斉マイケル反応) 実施例1で調製したLa-Na-(R)-ビナフトール錯体のテトラヒドロフラン溶液を用い、実施例2と同様の反応条件及び操作により、シクロヘキセノンとマロン酸ジエチルとを用いて不斉マイケル反応を行い、化8の反応生成物を収率97%で得た。

【0038】

【化8】



【0039】この反応物について実施例2と同様の分析を行い、表4に示す結果を得た。

【0040】

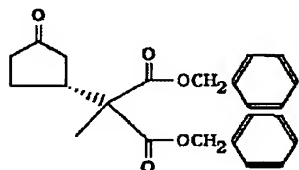
【表4】

IR (neat) (cm ⁻¹)	1731, 1230
¹ H NMR (CDCl ₃) (δ)	1.20(t, J=7.3 Hz, 3H), 1.21(t, J=7.3Hz, 3H), 1.44(dddd, J=3.2, 12.1, 12.1, 12.1Hz, 1H), 1.62(ddddd, J=3.2, 5.0, 12.1, 12.1, 12.1Hz, 1H), 1.83-1.95(m, 1H), 1.95-2.07(m, 1H), 2.11-2.28(m, 2H), 2.28-2.54(m, 3H), 3.23(d, J=7.9Hz, 1H), 4.13 (q, J=7.3Hz, 2H), 4.14 (q, J=7.3Hz, 2H),
¹³ C NMR (CDCl ₃) (δ)	14.0, 24.5, 28.7, 38.0, 40.9, 45.0, 56.8, 61.5, 187.7, 167.8, 209.6
MS (m/z)	256 (M ⁺), 211 (M ⁺ -OMe), 97 (base peak)
元素分析	C ₁₃ H ₂₀ O ₅ としての計算値 [C, 60.92; H, 7.87] 実測値 [C, 60.64; H, 7.82]
[α] _D ²⁵	+2.89 (c 2.56, CHCl ₃)
光学純度 (HPLC分析)	81% e.e. (HPLC分析条件: CHIRALPAK AS-タイプM化学工業製 インプロパノール/ヘキサン=1/9, 1.0ml/min)

【0041】(実施例7:不斉マイケル反応) 実施例1
で調製したLa-Na-(R)-ビナフトール錯体のテ
トラヒドロフラン溶液を用い、実施例2と同様の反応条
件及び操作により、シクロペンタノンとメチルマロン酸
ジベンジルとを用いて不斉マイケル反応を行い、化9の
反応生成物を収率89%で得た。

【0042】

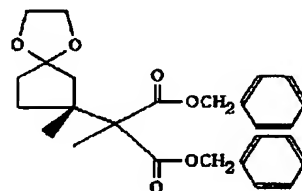
【化9】



* 【0043】この反応物について実施例2と同様の分析
を行い、表5に示す結果を得た。光学純度は化9の反応
生成物を以下に示す化10のアセタール体へ誘導し、表
5に示すHPLC分析条件にて光学純度を求めた。

【0044】

【化10】



【0045】

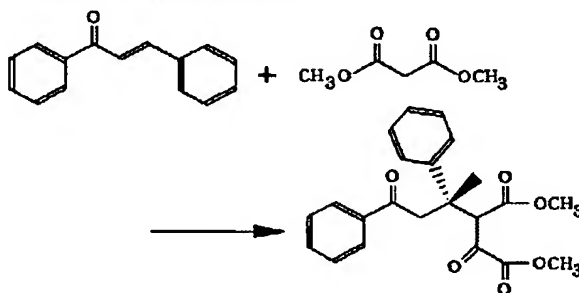
* 【表5】

IR (neat) (cm ⁻¹)	1734, 1262
¹ H NMR (CDCl ₃) (δ)	1.47 (s, 3H), 1.58-1.77 (m, 1H), 1.97-2.42(m, 5H), 2.75-2.95(m, 1H), 5.11(s, 2H), 5.12(s, 2H), 7.20-7.40(m, 10H)
¹³ C NMR (CDCl ₃) (δ)	17.7, 24.4, 38.3, 40.5, 41.4, 55.6, 61.2, 128.1, 128.2, 128.5, 135.1, 135.2, 170.8, 170.9, 217.3
MS (m/z)	381 (M ⁺ +1), 289, 107 (base peak) 91
元素分析	C ₂₂ H ₂₄ O ₅ としての計算値 [C, 72.61; H, 6.36] 実測値 [C, 72.38; H, 6.48]
[α] _D ²⁵	+28.35 (c 1.89, CHCl ₃)
光学純度 (HPLC分析)	72% e.e. (HPLC分析条件: CHIRALPAK OD-タイプM化学工業製 インプロパノール/ヘキサン=1/9, 1.0ml/min)

【0046】(実施例8:不斉マイケル反応) 実施例1
で調製したLa-Na-(R)-ビナフトール錯体のテ
トラヒドロフラン溶液 (0.05M, 1.0ml) を乾

固させ、残渣のLa-Na-(R)-ビナフトール粉末
をトルエン1.0mlに再溶解した。このトルエン溶液
にトランス-カルコン (104.1mg, 0.5mmol)

1) を室温に加え、この反応混合物を -50°C でさらに1時間攪拌した。その後、マロン酸ジメチル(57mg, 0.5mmol)を -50°C に加え、化11で示す不斉マイケル反応を24時間行った。この反応液に対して1N-HCl水溶液(2ml)を加えて反応を停止させ、酢酸エチル(10ml \times 3回)で抽出し、飽和食塩水で洗浄し、更に Na_2SO_4 で乾燥させた。溶媒を溜*



*去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー(アセトン/ヘキサン=20/80、 SiO_2)によって精製することにより、目的とするマイケル反応生成物を収率93%にて得た。

【0047】

【化11】

【0048】この反応物について実施例2と同様の分析を行い、表6に示す結果を得た。

※【0049】

※【表6】

IR (KBr) (cm^{-1})	1730, 1682, 1236
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	78
^1H NMR (CDCl_3) (δ)	3.51 (s, 3H), 3.52 (dd, $J=5.3, 7.9\text{Hz}$, 1H), 3.71 (d, $J=5.8\text{Hz}$, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.86 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 4.20 (dt, $J=5.3, 9.7\text{Hz}$, 1H), 7.17-7.56 (m, 6H), 7.88-7.91 (m, 2H)
^{13}C NMR (CDCl_3) (δ)	40.7, 42.3, 52.4, 52.7, 57.3, 125.6, 127.2, 127.9, 128.1, 128.5, 133.1, 136.8, 140.4, 168.1, 168.7, 197.5
MS (m/z)	340 (M^+), 309, 308, 105 (base peak)
HRMS	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ としての計算値 [C, 70.57; H, 5.92] 実測値 [C, 70.40; H, 5.04]
$[\alpha]_D^{25}$	+25.64 (c 2.00, CHCl_3)
光半純度 (HPLC分析)	7% e.e. (HPLC分析条件: CHIRALPAK AS-ゲル(旭化成工業製) ソプロパノール/ヘキサン=1/9, 1.0ml/min)

【0050】(実施例9: X線回折用単結晶の調製) $\text{La}-\text{Na}-(\text{R})$ -ピナフトール錯体のテトラヒドロフラン溶液(0.05M, 20ml)から、X線回折グレイドの単結晶を成長させた。

【0051】この結晶のX線結晶解析を行い、その結果から推定される分子構造を図1に示す。同図に示すように、この金属錯体は、3個のピナフトールと、3個のナトリウム原子と、1個の水分子とが1個のランタン原子

を囲み、ナトリウム原子がそれぞれ2分子のテトラヒドロフランと結合した構造を有し、 $\text{LaNa}_3\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{O}_6 \cdot 6\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の分子式で構成されていると推定することができる。

【0052】この結晶のIR及び ^{13}C NMRによる分析結果を表7に示した。

【0053】

【表7】

IR (KBr) (cm^{-1})	3434, 3052, 2974, 2870, 1611, 1588, 1549, 1499, 1461, 1422, 1345, 1276, 1246, 1211, 1173, 1142, 1055, 993, 958, 934, 910, 859, 826, 751
^{13}C NMR (THF) (δ)	119.7, 124.7, 125.9, 127.8, 128.3, 136.1

【0054】

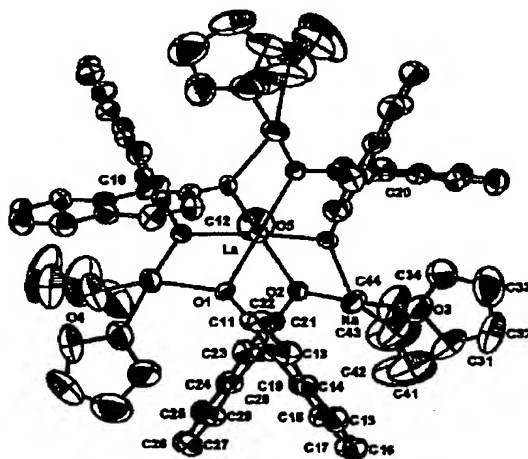
【発明の効果】本発明の金属錯体及びその溶液は、不斉マイケル反応による不斉合成に触媒として用いた場合に、光学純度の高い光学活性体を高収率で得ることができる。また、本発明の不斉化合物の製造方法によれば、

光学純度の高い光学活性体を高収率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の金属錯体のX線回折による立体構造を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 7 C 69/716

69/738

C 0 7 D 317/72

// C 0 7 B 53/00

61/00

識別記号

庁内整理番号

9546-4H

9546-4H

7419-4H

3 0 0

F I

C 0 7 C 69/716

69/738

C 0 7 D 317/72

C 0 7 B 53/00

61/00

技術表示箇所

A

Z

B

3 0 0